

A12

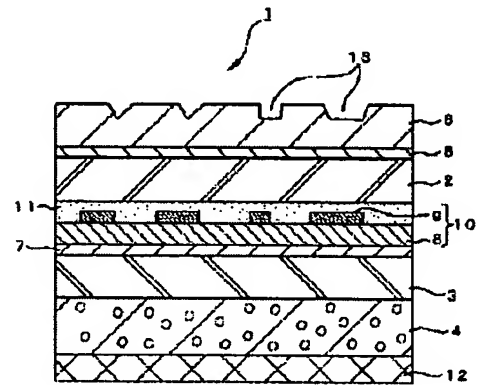
# SHEET FOR FLOOR

**Patent number:** JP2001159228  
**Publication date:** 2001-06-12  
**Inventor:** NEZU YOSHIKI  
**Applicant:** DAINIPPON PRINTING CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** E04F15/16; B32B5/18; B32B5/24; B32B27/18; E04F15/16; B32B5/18; B32B5/22; B32B27/18; (IPC1-7): E04F15/16; B32B5/18; B32B27/18  
- **European:**  
**Application number:** JP19990344682 19991203  
**Priority number(s):** JP19990344682 19991203

Report a data error here

## Abstract of JP2001159228

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sheet for floor having no possibility of color change into yellow by a rubber as is seen in conventional floor sheet using poly vinyl chloride resin, having excellent resistance against pollution and excellent touch feeling, providing no sticky feeling of its surface.  
**SOLUTION:** This sheet for floor is constituted by laminating a transparent thermoplastic resin layer 2 containing ultraviolet ray absorbing agent, an opaque thermoplastic resin layer 3, and a foaming resin layer 4. An electron beam hardening resin layer 6 containing ultraviolet ray absorbing agent is provided on the transparent thermoplastic resin layer 2 containing ultraviolet ray absorbing agent through a polymer layer 5 to constitute this sheet for floor 1.



- 1 床用シート
- 2 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層
- 3 不透明な熱可塑性樹脂層
- 4 発泡樹脂層
- 5 プライマー層
- 6 紫外線吸収剤を含む電子線硬化性樹脂層
- 7 プライマー層
- 8 ベタ層
- 9 粘着層
- 10 粘着層
- 11 粘着層
- 12 不織布
- 13 エンボス模様

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-159228

(P2001-159228A)

(43) 公開日 平成13年6月12日 (2001.6.12)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク* (参考)
E 0 4 F 15/16		E 0 4 F 15/16	Λ 4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18	
5/24	1 0 1	5/24	1 0 1
27/18		27/18	Λ

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-344682

(22) 出願日 平成11年12月3日 (1999.12.3)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 根津 義昭

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 10007/573

弁理士 細井 勇

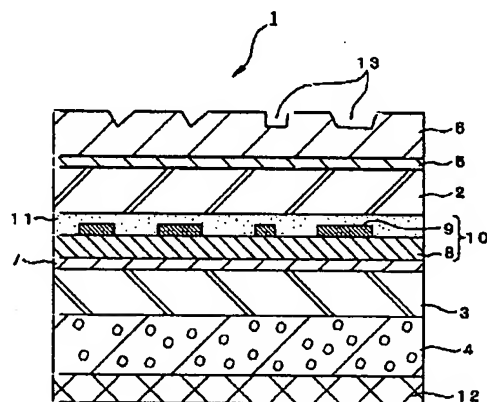
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 床用シート

(57) 【要約】

【課題】 従来の塩化ビニル樹脂を用いた床用シートのような、ゴムによる黄変などのおそれがなく、耐汚染性に優れ、表面のべた付き感がなく、優れた感触の床用シートを提供する。

【解決手段】 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2と、不透明な熱可塑性樹脂層3、及び発泡樹脂層4が積層されている床用シートであって、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2上にプライマー層5を介して、紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層6を設けて床用シート1を構成した。



- 1 床用シート
- 2 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層
- 3 不透明な熱可塑性樹脂層
- 4 発泡樹脂層
- 5 プライマー層
- 6 紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層
- 7 プライマー層
- 8 ベタ層
- 9 発泡層
- 10 剥離層
- 11 剥離層
- 12 不滑層
- 13 エンボス模様

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層と、不透明な熱可塑性樹脂層、及び発泡樹脂層が積層されている床用シートであって、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層上にプライマー層を介して紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層が設けられていることを特徴とする床用シート。

【請求項2】 透明な熱可塑性樹脂層、不透明な熱可塑性樹脂層、及び発泡樹脂層がハロゲン原子を含まない樹脂から形成されている請求項1記載の床用シート。

【請求項3】 透明な熱可塑性樹脂層と不透明な熱可塑性樹脂層との間に装飾層が設けられている請求項1又は2記載の床用シート。

【請求項4】 不透明な熱可塑性樹脂層もしくは発泡層との界面に繊維層が積層され、発泡層の最下面に不織布層が設けられている請求項1～3のいずれか1に記載の床用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は建築物の床材の表面に用いられる床用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】建築物の床仕上げには、モルタル塗り仕上げ、人造石とぎ仕上げ、タイル、リノリウム、フローリングブロックなどの貼り付け床仕上げなどがある。そして一般住宅の床の場合には、フローリングやクッションフロアなどの貼り付け床仕上げが広く利用されている。上記フローリング仕上げに用いるフローリングブロックとしては木材が用いられ、またクッションフロアには塩化ビニルシートなどがクッションフロアシートとして利用されていた。クッションフロアシートは、床用シートとして、弾性吸収に優れ、施工が容易である等の多くの利点がある。

【0003】クッションフロアシートの具体的な構成として、以下のものが公知である。不織布上に、発泡剤を混練した塩化ビニルプラスチゾルを塗工し、これをゲル化させた後、表面に絵柄を転写形成し、該絵柄の上にクリアー塩化ビニルゾルを塗工した後、シートを加熱して塩化ビニルプラスチゾル中の発泡剤を気化させて発泡層を形成して、不織布上に発泡層、絵柄層、クリヤー層などが形成された床用シートが得られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の床用シートは、塩化ビニル樹脂を使用していたため、燃焼時に塩化水素ガス、多環有機塩素化合物等の有害ガス、有害物質を発生するという問題があった。また床用シートがゴムと接触した場合には、ゴムの影響により、塩化ビニル樹脂自体が黄変してしまい、耐汚染性が低いという欠点があった。また塩化ビニルプラスチゾルは一般に可塑剤の使用が必須である。塩化ビニル樹脂を用い

た床用シートは、シート中に含まれる可塑剤が経時的にシート表面に移行するブリード現象が起き、表面に移行した可塑剤により表面にべた付き感が出てしまい、床用シートにとってきわめて重要な表面の感触などの点で大きな欠点があった。

【0005】本発明は上記従来技術の欠点を解決した床用シートを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層と、不透明な熱可塑性樹脂層、及び発泡樹脂層が積層されている床用シートであって、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層上にプライマー層を介して紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層が設けられていることを特徴とする床用シート、(2)透明な熱可塑性樹脂層、不透明な熱可塑性樹脂層、及び発泡樹脂層がハロゲン原子を含まない樹脂から形成されている上記(1)記載の床用シート、(3)透明な熱可塑性樹脂層と不透明な熱可塑性樹脂層との間に装飾層が設けられている上記(1)又は(2)記載の床用シート、(4)不透明な熱可塑性樹脂層もしくは発泡層との界面に繊維層が積層され、発泡層の最下面に不織布層が設けられている上記(1)～(3)のいずれか1に記載の床用シート、を要旨とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明を詳細に説明する。本発明の床用シート1は、図1に示すように、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2と、不透明な熱可塑性樹脂層3、及び発泡樹脂層4が積層されている床用シートであって、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2上にプライマー層5を介して、紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層6が設けられているものである。

【0008】図1における床用シートにおいて、不透明な熱可塑性樹脂層3と透明な熱可塑性樹脂層2の間には、プライマー層7を介してベタ印刷層8と絵柄印刷層9からなる装飾層10が設けられ、さらに不透明な熱可塑性樹脂層3に向けられた装飾層10の表面には接着剤層11を介して透明な熱可塑性樹脂層2が積層されている。

【0009】さらに発泡樹脂層4の不透明な熱可塑性樹脂層3と反対側の面(この面を発泡層4の下面と言う)には不織布層12が積層されている。また床用シートの最表面に形成される電子線硬化型樹脂層6の表面には、エンボス模様13が設けられている。また特に図示しないが、不透明な熱可塑性樹脂層4中に繊維層を設けたり、不透明な熱可塑性樹脂層3と発泡層4との界面に繊維層を積層することができる。

【0010】紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2(以下、透明な熱可塑性樹脂層と記載する)は、分子中に塩素原子などのハロゲン原子を含まない各種の熱可

塑性樹脂を用いることが好ましく、なかでもオレフィン系樹脂が好ましい。透明な熱可塑性樹脂層2は着色されていてもよいが、通常、非着色の透明に形成される。透明な熱可塑性樹脂層2の厚みは、 $50\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ が好ましい。

【0011】また透明な熱可塑性樹脂層2の透明とは、該樹脂層を通してその下層にある装飾層10（或いは装飾層の下層の不透明な熱可塑性樹脂層が露出している場合は該層）が目視できる程度の透明性を言う。透明な熱可塑性樹脂層2は上記の透明性が得られる範囲であれば、着色透明に形成してもよい。図1に示すとき、透明な熱可塑性樹脂シート2、装飾層10、及び不透明な熱可塑性樹脂層3から構成される積層シートを用いることで、床用シートの意匠性を大きく発揮できるものである。すなわち、透明な熱可塑性樹脂層2により、その下層の装飾層の絵柄などが立体的な深みのある意匠として認識でき、一方、不透明な熱可塑性樹脂層3は、下層の不織布、或いは床用シートを貼着すべき下地の意匠をカバーすると共に装飾層の下のベースの絵柄などとして、装飾層と共に意匠性を発揮することができる。

【0012】不透明な熱可塑性樹脂層3は、透明な熱可塑性樹脂層2と同様に、分子中に塩素原子などのハロゲン原子を含まない各種の熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。具体的には、透明な熱可塑性樹脂層2で例示した樹脂を用いることができ、オレフィン系樹脂は好ましい樹脂である。また、不透明な熱可塑性樹脂層3の基材樹脂は透明な熱可塑性樹脂層2の樹脂と同じであっても、異なっても、いずれでもよい。不透明な熱可塑性樹脂層3の厚みは、 $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ が好ましい。

【0013】不透明な熱可塑性樹脂層3は顔料等を添加して不透明に形成される。また、該熱可塑性樹脂層3は着色しても良く、着色不透明、無着色不透明のいずれでもよい。該熱可塑性樹脂層3を不透明にするための顔料は、二酸化チタン、下記の着色剤等が用いられる。

【0014】不透明な熱可塑性樹脂層3は、通常、着色不透明に形成される。着色は床用シートの意匠などに応じて適宜の色が用いられる。不透明な熱可塑性樹脂層を着色するのに用いられる着色剤は、チタン白、亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、黄鉛、カーボンブラック等の無機顔料、イソインドリノン、ハンザイエローA、キナクリドン、パーマネントレッド4R、フタロシアニンブルー等の有機顔料或いは染料、アルミニウム、真鍮等の箔粉からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸亜鉛等の箔粉からなる真珠光沢顔料等が用いられる。

【0015】さらに、透明な熱可塑性樹脂層2及び不透明な熱可塑性樹脂層3には、必要に応じて、熱安定剤、難燃剤、ラジカル捕捉剤等を添加する。熱安定剤は、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系等公知のものであり、熱加工

時の熱変色等の劣化の防止性をより向上させる場合に用いられる。難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の粉末が用いられる。

【0016】透明な熱可塑性樹脂層2及び不透明な熱可塑性樹脂層3の基材樹脂として好ましく用いられるオレフィン系樹脂は、具体的には、ポリエチレン（低密度、又は高密度）、ポリプロピレン（アイソタクチック型、シンジオタクチック型、又はこれらの混合型）、ポリメチルペンテン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン-ブテン共重合体等の高結晶質の非エラストマーポリオレフィン樹脂、或いは下記に記載した各種のオレフィン系熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0017】オレフィン系熱可塑性エラストマーは、（ア）主原料がハードセグメントである高密度ポリエチレン又はポリプロピレンのいずれかからなり、これにソフトセグメントとしてのエラストマー及び無機充填剤を添加してなるもの、（イ）特公平6-23278号公報記載の、ハードセグメントであるアイソタクチックポリプロピレンとソフトセグメントとしてのアタクチックポリプロピレンとの混合物からなるもの、（ウ）特開平9-111055号公報、特開平5-77371号公報、特開平7-316358号公報等に記載のエチレン-プロピレン-ブテン共重合体からなるものが挙げられる。

【0018】上記（ア）の高密度ポリエチレンとしては、好ましくは、比重が0.94～0.96のポリエチレンであって、低圧法で得られる結晶化度が高く分子に枝分かれ構造の少ない高分子である高密度ポリエチレンが用いられる。また、ポリプロピレンとしては、好ましくは、アイソタクチックポリプロピレンが用いられる。

【0019】上記（ア）のエラストマーとしては、ジエン系ゴム、水素添加ジエン系ゴム、オレフィンエラストマー等が用いられる。水素添加ジエン系ゴムは、ジエン系ゴム分子の二重結合の少なくとも一部分に水素原子を付加させてなるもので、ポリオレフィン系樹脂（本発明においては、高密度ポリエチレン又はポリプロピレン）の結晶化を抑え、柔軟性をアップさせる。ジエン系ゴムとしては、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、プロピレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム等がある。オレフィンエラストマーとしては、2種類又は3種類以上のオレフィンと共重合しうるポリエンを少なくとも1種加えた弾性共重合体であり、オレフィンにはエチレン、プロピレン、 $\alpha$ -オレフィン等が使用され、ポリエンとしては、1,4ヘキサジエン、環状ジエン、ノルボルネン等が使用される。好ましいオレフィン系共重合体ゴムとしては、例えばエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、エチレン-ブタジエン共重合体ゴム等のオレフィンを主成分とする弾性共重合体が挙げ

られる。なお、これらのエラストマーは、必要に応じて有機過氧化物、硫黄等の架橋剤を用いて、適量架橋させてもよい。

【0020】上記(ア)のエラストマーの添加量としては、10～60重量%、好ましくは30重量%程度である。10重量%より低いと一定荷重伸度の温度に対する変化が急峻になり過ぎ、また、破断時伸度、耐衝撃性、易接着性の低下が生じ、60重量%より高いと透明性、耐候性及び耐クリープ性の低下が生じる。

【0021】上記(ア)の無機充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク等の平均粒径0.1～10 $\mu$ m程度の粉末が用いられる。添加量としては、1～60重量%程度、好ましくは5～30重量%程度である。1重量%より低いと耐クリープ変形性及び易接着性の低下が生じ、60重量%より高いと破断時伸度及び耐衝撃性の低下が生じると共に製膜が難しくなる。

【0022】上記(イ)は(A)ソフトセグメントとして、数平均分子量Mnが25000以上、且つ、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mn $\leq$ 7の沸騰ヘプタンに可溶なアタクチックポリプロピレン10～90重量%と、(B)ハードセグメントとして、メルトインデックスが0.1～4g/10分の沸騰ヘプタン不溶性のアイソタクチックポリプロピレン90～10重量%、との混合物からなる軟質ポリプロピレンが挙げられる。アタクチックポリプロピレンの重量比の上限としては、輪転グラビア印刷等の通常の輪転印刷機を用いて絵柄層を印刷し、又、シートのエンボス加工、真空成形、Vカット加工、射出成形同時ラミネート等を採用する場合は50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。

【0023】上記(ウ)は、エチレン・プロピレン・ブテン共重合体樹脂からなる熱可塑性エラストマーである。ここで、そのブテンとして、1ブテン、2ブテン、イソブチレンの3種の構造異性体のいずれも用いることができる。共重合体としては、ランダム共重合体で、非晶質の部分を一部含む。上記エチレン・プロピレン・ブテン共重合体の好ましい具体例としては次の(i)～(iii)が挙げられる。

(i) 特開平9-111055号公報記載のもの。これはエチレン・プロピレン及びブテンの3元共重合体によるランダム共重合体である。単量体成分の重量比はプロピレンが90重量%以上とする。メルトフローレートは、230℃、2.16Kgで1～50g/10分のものが好適である。そして、このような3元ランダム共重合体100重量部に対して、燐酸アリアルエステル化合物を主成分とする透明造核剤を0.01～50重量部、炭素数12～22の脂肪酸アミド0.003～0.3重量部を熔融混練してなるものである。

(ii) 特開平5-77371号公報記載のもの。これは、

エチレン、プロピレン、1ブテンの3元共重合体であって、プロピレン成分含有率が50重量%以上の非晶質重合体20～100重量%に、非晶質ポリプロピレンを80～0重量%添加してなるものである。

(iii) 特開平7-316358号公報記載のもの。これは、エチレン・プロピレン・1ブテン3元共重合体であって、プロピレン及び/又は1ブテン含有率が50重量%以上の低結晶質重合体20～100重量%に対して、アイソタクチックポリプロピレン等の結晶性ポリオレフィン80～0重量%に混合した組成物100重量部に対してNアシルアミン酸アミン塩、Nアシルアミン酸エステル等の油ゲル化剤を5重量%添加してなるものである。エチレン・プロピレン・ブテン共重合体樹脂は、単独で用いてもよいし、上記(i)～(iii)に必要に応じ他のポリオレフィン樹脂を混合して用いてもよい。

【0024】ポリオレフィン系樹脂シートは上記材料をブレンドしたものをカレンダー製法、熔融押出し製法等の常用の方法により製膜して得ることができる。尚、ポリオレフィン系樹脂として着色剤、無機充填剤、又はその両方を添加した組成物を用い、熔融押出法で製膜する場合、薄膜に製膜すると製膜適性が低下し、表面が平滑に仕上がらない。一般的には着色剤等を計10重量部程度以上添加し、80 $\mu$ m以下に製膜する場合、此の傾向が目立つ。そこで此の様な場合、3層共押出し中心の層のみに着色剤を添加し、表裏の最外層には顔料等は無添加にすると良い。ポリオレフィン系樹脂シートは、延伸シート、未延伸シートのいずれも使用可能である、このシートには、必要に応じ、充填剤、発泡剤、難燃剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種の添加剤を添加する。

【0025】紫外線吸収剤としては、次の(1)～(5)のようなものが使用できる。

(1) ベンゾフェノン系；2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸。

(2) ベンゾトリアゾール系；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メトキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3-, 5'-ジメチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジメチルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、2-(2,4-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]。

(3) アクリレート系；エチル-2-シアノ-3,

ージフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート。

(4) サリシレート系；フェニルサリシレート、4-tert-ブチルフェニルサリシレート。

(5) オキサニリド系；2-エトキシ-2'-エチルオキサリリックアシドビスアニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキサリリックアシドビスアニリド。

これらの紫外線吸収剤を適用する割合は、添加する対象の層の樹脂分に対し、好ましくは、0.1~2重量%の範囲である。0.1重量%未満では添加効果が乏しく、2重量%を超えても、効果の向上が見られない。

【0026】光安定剤としては、ヒンダードアミン系の光安定剤 (Hinderd Amine Light Stabilizer) の英語名の頭文字を取って、HALSと通称される、次のような化合物が使用できる。ビス-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) セバケート、ビス-(N-メチル, 2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) セバケート、[コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン] 縮合物、ポリ{[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ]-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル}[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) イミノール]。これらの光安定剤を添加する割合は、添加する対象の層の樹脂分に対し、好ましくは、0.1~2重量%の範囲である。0.1重量%未満では添加効果が乏しく、2重量%を超えても、効果の向上が見られない。

【0027】なお、紫外線吸収剤と光安定剤は、それぞれを単独で使った場合でも効果はあるが、併用した方が、理由は定かではないが、相乗的に効果が向上するため、併用する事が望ましい。また紫外線吸収剤と光安定剤は、単に混合しただけでは、使用中のブリードが避けがたいために、上記のヒンダードアミン系の光安定剤に代えて、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1-プロピル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、または4-(メタ)アクリロイルオキシ-1-ブチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の(メタ)アクリロイルオキシ基を持つ化合物、もしくは4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 8-テトラメチルピペリジン、または4-クロトノイルオキシ-1-プロピル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等のクロトノイルオキシ基を持つ化合物をグラフト共重合させた樹脂を使用して、ブリードを防止することが望ましい。

【0028】熱可塑性樹脂層2, 3の積層はたとえば下

記の方法を用いることができる。不透明な熱可塑性樹脂層3の基材樹脂となる着色樹脂をフィルム上に製膜し、その表面にベタ層8、絵柄層9などを印刷形成して装飾処理を施し装飾層10を設け、その後、装飾層上に透明な熱可塑性樹脂層2を設ける。熱可塑性樹脂層2の形成方法は、フィルム状に形成したものをラミネートする方法、直接押し出しラミネートする方法などが挙げられる。またこの場合、装飾層10と透明な熱可塑性樹脂層との間には接着剤層11を介してもよい。

【0029】透明な熱可塑性樹脂シート2を不透明な熱可塑性樹脂層に積層するのに用いられる接着剤層11は、2液硬化型のポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などのドライラミネート接着剤が好ましく用いられる。また上記方法以外にも、特に接着剤を用いずに、装飾層10を形成した不透明な熱可塑性樹脂層3の表面に透明な熱可塑性樹脂層を構成する樹脂を熔融押出塗工(エクストルージョンコート)して、シート製膜と同時に積層する方法を用いてもよい。

【0030】発泡樹脂層4は、床用シートに弾性を付与するためのものであり、基材樹脂としてポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)等のハロゲン原子を含まない樹脂が好ましく使用できる。該樹脂層は上記樹脂中に発泡剤を添加して加熱して発泡させることで形成することができる。発泡樹脂層を形成する方法は、押出機から押し出すのと同時に発泡させて発泡シートとしたものを不織布12上に貼りあわせる方法、不織布12上に樹脂を押し出して発泡と同時に不織布と貼りあわせる方法等のいずれでもよい。上記発泡剤は、加熱により分解してガスを発生する無機ならびに有機化合物(分解型発泡剤)と、元来気体であるかまたは揮発性の液体(揮発性発泡剤)があるが、いずれを用いてもよい。発泡樹脂層4の厚みは、1~3mmが好ましい。

【0031】絵柄層9は、木目模様、石目模様、布目模様、皮紋模様、幾何学図形、文字、記号、線画、各種抽象模様の柄を印刷形成したものである。ベタ層8は、隠蔽性を有する着色インキにて、ベタ印刷して形成したものである。これらの印刷層は、絵柄層9のみから構成しても、あるいはベタ層8のみから構成しても、或いは絵柄層及びベタ層の両者から構成してもいずれでもよい。またベタ層8は不透明な熱可塑性樹脂層3表面の全面を覆うように形成しても、或いは部分的に形成してもいずれでもよい。ベタ層8の厚みは1μm~5μmが好ましい。また、絵柄層の厚みは、1μm~3μmが好ましい。

【0032】装飾層10を構成する絵柄層8及びベタ層9は、一般的な絵柄印刷用のインキを用いて印刷或いは塗工することで形成できる。上記インキとしては、バインダーと着色剤とからなり、例えばバインダーとして、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化

ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン（2液硬化型ウレタン樹脂、又は熱可塑性ウレタン樹脂）、アクリル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、セルロース系樹脂等を、一種又は二種以上混合したものが用いられる。上記着色剤としては、チタン白、カーボンブラック、弁柄、黄鉛、群青、フタロシアニンブルー、キナクリドン、イソインドリノン等の顔料又は染料、アルミニウム、真鍮等の金属箔粉、二酸化チタン被覆雲母等の箔粉からなる光輝性顔料を1種又は2種以上混合したものが挙げられる。

【0033】プライマー層7は不透明な熱可塑性樹脂層3とベタ層などの装飾層10の密着性を向上させ、透明な熱可塑性樹脂層2と不透明な熱可塑性樹脂層3との接着性を改良するために設けられるものである。プライマー層7は、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、ポリウレタン（イソシアネート硬化剤と各種ポリオールからなる2液硬化型）などが用いられる。またベタ層8のバインダー樹脂にプライマーとして機能する樹脂を用いれば、ベタ層8がプライマー層7を兼ねるようにして、プライマー層7を省略することもできる。プライマー層の厚みは1 $\mu$ m～5 $\mu$ mが好ましい。

【0034】また熱可塑性樹脂シートとして、ポリオレフィン系樹脂シートを用いた場合には、表面にプライマー層7等を形成する以前に、好ましくはコロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理等の易接着処理を施す。この易接着処理は、この種のシートに於いて通常使用される方法を用いることができる。此の様な易接着処理を行うことによって、ポリオレフィン系樹脂シートの表面に、水酸基、カルボキシル基等の活性水素原子含有官能基を生成出来る。尚、ポリオレフィン系樹脂シートを熔融押出法で製膜する場合には、製膜時に表面に或る程度これら極性官能基が生成される。よって製膜時に生成される極性官能基が十分であれば、易接着処理は省いても良い。

【0035】電子線硬化型樹脂層6は、ウレタン（メタ）アクリレートを主成分とし、多官能モノマー、紫外線吸収剤を配合した組成物を硬化させたものが、床用シートとして要求される表面物性が良好なものが得られるため好ましい。ウレタン（メタ）アクリレートは、重量平均分子量が1500～5000のものが用いられる。分子量が1500未満ではウレタン（メタ）アクリレートの持つ柔軟性を充分発揮できないおそれがあり、また分子量が5000を越えると耐候性、耐汚染性等の特性が低下するおそれがある。このようなウレタン（メタ）アクリレートからなる電子線硬化型樹脂層6を設けて床用シート1を構成することで、紫外線吸収剤を有する電子線硬化型樹脂層6はシート表面の表面保護層としてきわめて優れた特性を有し、その特性を長期にわたり維持できる耐候性に優れたものが得られる。電子線硬化型樹

脂層の厚みは、10～30 $\mu$ mが好ましい。

【0036】ウレタン（メタ）アクリレートは、ジオールとジイソシアネートを反応させて得られる末端イソシアネート基を有する化合物に、2-ヒドロキシエチルアクリレート、または2-ヒドロキシエチルメタクリレート等を反応させて得られる、両末端にアクリロイル基を有する2官能のアクリレート化合物またはメタクリレート化合物である。

【0037】上記ジイソシアネートとしては、脂肪族または脂環式ジイソシアネートが用いられ、例えばイソホロンジイソシアネート、2, 2, 4 (2, 4, 4) トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート<sup>o</sup>、4, 4' ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 6ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。またジオール成分としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカプロラクトンジオール等が用いられる。ジオールの分子量はウレタン（メタ）アクリレートの分子量が、1500～5000の範囲となるように選択すればよい。

【0038】多官能アクリレートは2官能～5官能のアクリレートモノマーが好ましく用いられる。多官能アクリレートの分子量は、重量平均分子量が1000～3000が好ましい。また多官能アクリレートは、多官能ポリオールと4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネートを反応させて得られる末端イソシアネート基を有する化合物に、2-ヒドロキシエチルアクリレート、または2-ヒドロキシエチルメタクリレートを反応させた多官能ウレタンアクリレートをを用いてもよい。上記多官能ポリオールとしては、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール、あるいは上記の混合物などが好ましく用いられる。特に好ましいのは、ジペンタエリスリトールである。

【0039】ウレタン（メタ）アクリレートに対する多官能アクリレートの配合量は、ウレタン（メタ）アクリレート100質量部に対し、2～5官能のアクリレートが0～70質量部が好ましい。また電子線硬化型樹脂層に配合する紫外線吸収剤や光安定剤としては、熱可塑性樹脂層に添加する紫外線吸収剤や光安定剤で例示したものが使用できる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系が好ましく、添加量は、0.1～3%が好ましい。

【0040】電子線硬化型樹脂層6の形成は、塗工組成物を適宜手段で熱可塑性樹脂層の表面に塗工し、電子線などの電離放射線を照射して硬化させる。この塗工組成物には、必要に応じて、染料、顔料等の着色剤、艶調整剤、増量剤等の充填剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤等の添加剤を加えることができる。

【0041】上記の溶剤としては、塗料、インキ等に通



常使用されるものが使用でき、具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミルなどの酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0042】電子線硬化型樹脂層6の塗工組成物には、上記樹脂成分及び紫外線吸収剤以外の成分として、透明性を損なわない範囲で、染料や顔料等の着色剤、その他の $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、ナイロン樹脂ビーズ等の充填剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤などの塗料、インキに通常添加される添加剤を加えることができる。

【0043】電子線硬化型樹脂層6の塗工組成物には、粘度を調整するために、樹脂の成分を溶解可能であり、常圧における沸点が70℃～150℃の溶剤を、組成物中に30重量%以下の範囲で用いることができる。溶剤の添加量が30重量%以下の範囲であれば、乾燥がスムーズであり、生産スピードの大きな低下がない。

【0044】上記の溶剤としては、塗料、インキ等に通常使用されるものが使用でき、具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミルなどの酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0045】電子線硬化型樹脂層6の組成物の塗工は、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、スピンナーコート、ロールコート、リバースロールコート、キスコート、ホイラーコート、ディップコート、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、かけ流しコート、刷毛塗り、スプレーコート等を用いることができるが、好ましいのはリバースロールコートである。

【0046】また電子線硬化型樹脂層6の形成は転写コーティング法を用いてもよい。これは、熱可塑性樹脂層の表面に直接塗工せず、一旦、他の薄いシート（フィルム）基材等に塗膜を形成し架橋硬化せしめ、しかる後熱可塑性樹脂層などの表面を被覆する方法である。尚、薄いシート基材に電子線硬化型樹脂層を形成する手段は、上記の直接コーティング法と同じ各種のコーティング手段を用いることができる。

【0047】電子線硬化型樹脂層6の硬化には、コック

ロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器等を用いて電子線を照射する。

【0048】電子線の照射量は、通常100～1000 keV、好ましくは100～300 keVのエネルギーを持つ電子を1～300 kGy程度の照射量で照射する。照射量が1 kGy未満の場合、硬化が不十分となる虞れがあり、又、照射量が300 kGyを超えると、硬化した塗膜或いは基材が損傷を受ける虞れが出てくる。

【0049】本発明床用シートは、その表面、即ち電子線硬化型樹脂層6の表面に、加熱プレスやヘアライン加工などにより、図1に示すようにエンボス模様13を付与しても良い。また該エンボス模様13を設けた上からワイピング加工を施して、凹部にワイピングインキを充填しても良い。エンボス模様の凹凸パターンとしては例えば、導管溝、石板表面凹凸（花崗岩劈開面等）、布表面テクスチャ、梨地、砂目、ヘアライン、万線条溝等が挙げられる。電子線硬化型樹脂層6の表面にエンボス模様を形成するには、例えば、加熱・加圧によるエンボス加工法、ヘアライン加工法、賦形フィルム法等を用いることができる。エンボス加工法は電子線硬化型樹脂層を加熱して軟化させ、表面をエンボス版で加圧してエンボス版の凹凸模様を賦形し、冷却して固定化するもので、公知の枚葉式、或いは輪転式のエンボス機等を用いることができる。

【0050】また、上記の電子線硬化型樹脂層6と透明な熱可塑性樹脂層2との間の密着力を向上させる為に、図1に示す態様の床用シートのように、プライマー層5を設けることができる。プライマー層5は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、ポリウレタン（ヘキサメチレンジイソシアネートなどのイソシアネート硬化剤と各種ポリオールからなる2液硬化型）などが用いられる。

【0051】また床用シート1には、抗菌性を付与する為に、熱可塑性樹脂層2、3、または電子線硬化型樹脂層6あるいは他の樹脂層に、銀イオン担持ゼオライト等の抗菌剤や10、10'-オキシビスフェノキシアルシン等の防黴剤等を添加してもよい。

【0052】

【実施例】実施例1

(1) 着色剤を混入して製膜された厚み90  $\mu\text{m}$ のポリエチレン系フィルム（タツノ化学製：F-21）の表裏両面に、濡れ指数が40 mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、さらにその一方の処理面上にウレタン系プライマー（昭和インク工業所製：AFS）、着色ベタ層（昭和インク工業所製：UE）、絵柄インキ層（昭和インク工業所製：EX-5000）の順に模様層を設け、他方の面にはEVA系プライマー（大日精化工業製：TMR2678）を塗工し、印刷シートを得た。



(2) 次にTダイ押出機を用い軟質透明ポリプロピレン樹脂(モンテルJPO製:5C30F)を100 $\mu$ m厚さに押し出し、押し出し部直下で先に作成した印刷紙の絵柄印刷面上に接着剤[大日精化工業製:セイカボンドE295L、塗布量:15g/m<sup>2</sup>(dry)]を介してラミネートし、表面側から順にクリア樹脂層(透明な熱可塑性樹脂層)/絵柄層/着色樹脂層(不透明な熱可塑性樹脂層)が積層された積層シートを得た。

(3) 次にこの積層シートのクリア樹脂層上に濡れ指数が40mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、その処理面上にプライマーとしてウレタンアクリル系プライマー(ザ・インクテック製:EBP3)を全面に塗工し、次いで電子線硬化型樹脂塗料(大日精化工業製:セイカビームEBF-03)を全面に塗工し電子線を125kv、50kGly照射して硬化させて、表面に電子線硬化型樹脂層が形成された表層シートを得た。

(4) 次に表層シートの裏面側と不織布との間に、エチレン-酢酸ビニル共重合体100質量部に対し発泡剤(アゾジカルボンアミド)を15質量部添加したものを200℃にて押し出し同時発泡させ(発泡倍率1.3~4.0倍)、2本のロール間を通して3層同時ラミネートして床用シートを得た。このラミネート時に表層シート側のロール表面に凹凸パターンが設けられたものを用い、電子線硬化型樹脂層の表面に凹凸模様を設けた。

#### 【0053】実施例2

(1) 着色剤を混入して製膜された厚み90 $\mu$ mのポリエチレン系フィルム(タツノ化学製:F-21)の表裏両面に、濡れ指数が40mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、その一方の処理面上に2液硬化型ウレタン系プライマーベタ層(昭和インク工業所製:PER)、絵柄インキ層(昭和インク工業所製:FECT)、エチレン-酢酸ビニル共重合体系接着剤(大日精化工業製:TMR2687)の順に層を形成し、さらにコロナ放電処理を施したポリエチレン系フィルムの他方の面にもエチレン-酢酸ビニル共重合体系接着剤層(大日精化工業製:TMR2687)を設けて印刷シートを得た。

(2) 次にTダイ押出機を用い、透明エチレン-酢酸ビニル共重合体系接着剤層(住友化学工業製:エバテートD-3012)を100 $\mu$ m厚に製膜し、押し出し部直下でラミネートし、クリア樹脂層/絵柄層/着色樹脂層の順に形成された積層シートを得た。

(3) 次に上記積層シートのクリア樹脂層の表面に濡れ指数が40mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、その処理面上にウレタンアクリル系プライマーを(ザ・インクテック製:EBP3)を全面に塗工し、次いで電子線硬化型樹脂塗料(大日精化工業製:セイカビームEBF-03)を、全面に塗工し、次いで電子線を125kv、50kGly照射して硬化させて表層シートを得た。

(4) 次に表層シートの裏面側と不織布との間に、エチレン-酢酸ビニル共重合体100質量部に対し発泡剤(アゾジカルボンアミド)を15質量部添加したものを200℃にて押し出し同時発泡させ(発泡倍率1.3~4.0倍)、2本のロール間を通して3層同時ラミネートして床用シートを得た。このラミネート時に表層シート側のロール表面に凹凸パターンが設けられたものを用い、電子線硬化型樹脂層の表面に凹凸模様を設けた。

#### 【0054】実施例3

(1) 着色剤を混入して製膜された厚み70 $\mu$ mのポリプロピレン系フィルム(三菱化学製:AN3)の表裏両面に濡れ指数が40mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、その一方の処理面上に2液硬化型ウレタン系プライマーベタ層(昭和インク工業所製:PER)、絵柄インキ層(昭和インク工業所製:FECT)の順に模様層を設け、さらにその模様層とは反対側のポリプロピレン系フィルムの裏面側に2液硬化型ウレタン系プライマー層(ザ・インクテック製:PUC)、エチレン-酢酸ビニル共重合体系プライマー層(大日精化工業製:TMR2687)をベタ印刷して印刷シートを得た。次に実施例1の(2)~(4)と同様に処理を行って床用シートを得た。

#### 【0055】

【発明の効果】以上説明したように本発明の床用シートは、表面に紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層が設けられているために、従来の塩化ビニル樹脂を用いた床用シートと比較して、ゴムによる黄変などのおそれがなく、耐汚染性に優れたものである。また表面の電子線硬化型樹脂層により、塩化ビニル系樹脂を使用した場合のように可塑剤を使用しないため、表面のべた付き感がなく、優れた感触のシートが得られる。また樹脂層にハロゲン原子を含まない樹脂を使用した場合には、燃焼時に有毒ガスが発生しない床用シートが得られる。

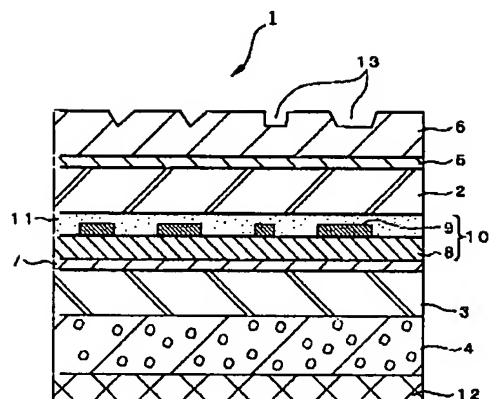
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の床用シートの1例を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 床用シート
- 2 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層
- 3 不透明な熱可塑性樹脂層
- 4 発泡樹脂層
- 5 プライマー層
- 6 紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層
- 7 プライマー層
- 8 ベタ層
- 9 絵柄層
- 10 装飾層
- 11 接着剤層
- 12 不織布
- 13 エンボス模様

【図1】



- 1 底用シート
- 2 紫外線硬化剤を含む透明な熱可塑性樹脂層
- 3 不透明な熱可塑性樹脂層
- 4 発泡樹脂層
- 5 プライマー層
- 6 紫外線硬化剤を含む電子硬化樹脂層
- 7 プライマー層
- 8 ペタ層
- 9 粘着層
- 10 粘着層
- 11 粘着層
- 12 イーサー
- 13 エンボス模様

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AH02H AH03H AK01A AK01B  
 AK01C AK01E AK04 AK07  
 AK25 AK51 AK68 AR00B  
 AR00D BA05 BA07 BA10C  
 BA10E CA01 CA07A CA07E  
 CB00 DG06B DG15C DH00B  
 DJ01C EJ53 EJ55 EJ65D  
 GB08 HB00B HB31 JB14E  
 JB16A JB16B JL00 JL06  
 JN01A JN02B JN28

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-159228

(P2001-159228A)

(43)公開日 平成13年6月12日(2001.6.12)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
E 0 4 F 15/16		E 0 4 F 15/16	A 4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18	
5/24	1 0 1	5/24	1 0 1
27/18		27/18	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-344682

(22)出願日 平成11年12月3日(1999.12.3)

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 根津 義昭

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 10007/573

弁理士 細井 勇

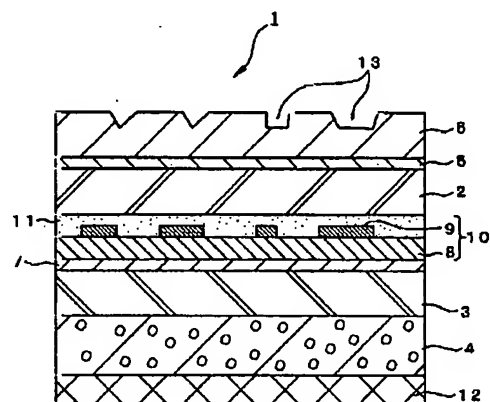
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 床用シート

(57)【要約】

【課題】 従来の塩化ビニル樹脂を用いた床用シートのような、ゴムによる黄変などのおそれがなく、耐汚染性に優れ、表面のべた付き感がなく、優れた感触の床用シートを提供する。

【解決手段】 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2と、不透明な熱可塑性樹脂層3、及び発泡樹脂層4が積層されている床用シートであって、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2上にプライマー層5を介して、紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層6を設けて床用シート1を構成した。



- 1 床用シート
- 2 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層
- 3 不透明な熱可塑性樹脂層
- 4 発泡樹脂層
- 5 プライマー層
- 6 紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層
- 7 プライマー層
- 8 PET層
- 9 遮音層
- 10 接着層
- 11 撥液剤層
- 12 不織布
- 13 エンボス模様

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層と、不透明な熱可塑性樹脂層、及び発泡樹脂層が積層されている床用シートであって、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層上にプライマー層を介して紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層が設けられていることを特徴とする床用シート。

【請求項2】 透明な熱可塑性樹脂層、不透明な熱可塑性樹脂層、及び発泡樹脂層がハロゲン原子を含まない樹脂から形成されている請求項1記載の床用シート。

【請求項3】 透明な熱可塑性樹脂層と不透明な熱可塑性樹脂層との間に装飾層が設けられている請求項1又は2記載の床用シート。

【請求項4】 不透明な熱可塑性樹脂層中もしくは発泡層との界面に繊維層が積層され、発泡層の最下面に不織布層が設けられている請求項1～3のいずれか1に記載の床用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は建築物の床材の表面に用いられる床用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】建築物の床仕上げには、モルタル塗り仕上げ、人造石とぎ仕上げ、タイル、リノリウム、フローリングブロックなどの貼り付け床仕上げなどがある。そして一般住宅の床の場合には、フローリングやクッションフロアなどの貼り付け床仕上げが広く利用されている。上記フローリング仕上げに用いるフローリングブロックとしては木材が用いられ、またクッションフロアには塩化ビニルシートなどがクッションフロアシートとして利用されていた。クッションフロアシートは、床用シートとして、弾性吸収に優れ、施工が容易である等の多くの利点がある。

【0003】クッションフロアシートの具体的な構成として、以下のものが公知である。不織布上に、発泡剤を混練した塩化ビニルプラスチックゾルを塗工し、これをゲル化させた後、表面に絵柄を転写形成し、該絵柄の上にクリアー塩化ビニルゾルを塗工した後、シートを加熱して塩化ビニルプラスチックゾル中の発泡剤を気化させて発泡層を形成して、不織布上に発泡層、絵柄層、クリアー層などが形成された床用シートが得られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の床用シートは、塩化ビニル樹脂を使用していたため、燃焼時に塩化水素ガス、多環有機塩素化合物等の有害ガス、有害物質を発生するという問題があった。また床用シートがゴムと接触した場合には、ゴムの影響により、塩化ビニル樹脂自体が黄変してしまい、耐汚染性が低いという欠点があった。また塩化ビニルプラスチックゾルは一般に可塑剤の使用が必須である。塩化ビニル樹脂を用い

た床用シートは、シート中に含まれる可塑剤が経時的にシート表面に移行するブリード現象が起き、表面に移行した可塑剤により表面にべた付き感が出てしまい、床用シートにとってきわめて重要な表面の感触などの点で大きな欠点があった。

【0005】本発明は上記従来技術の欠点を解決した床用シートを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(1)紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層と、不透明な熱可塑性樹脂層、及び発泡樹脂層が積層されている床用シートであって、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層上にプライマー層を介して紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層が設けられていることを特徴とする床用シート、(2)透明な熱可塑性樹脂層、不透明な熱可塑性樹脂層、及び発泡樹脂層がハロゲン原子を含まない樹脂から形成されている上記(1)記載の床用シート、(3)透明な熱可塑性樹脂層と不透明な熱可塑性樹脂層との間に装飾層が設けられている上記(1)又は(2)記載の床用シート、(4)不透明な熱可塑性樹脂層中もしくは発泡層との界面に繊維層が積層され、発泡層の最下面に不織布層が設けられている上記(1)～(3)のいずれか1に記載の床用シート、を要旨とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明を詳細に説明する。本発明の床用シート1は、図1に示すように、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2と、不透明な熱可塑性樹脂層3、及び発泡樹脂層4が積層されている床用シートであって、紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2上にプライマー層5を介して、紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層6が設けられているものである。

【0008】図1における床用シートにおいて、不透明な熱可塑性樹脂層3と透明な熱可塑性樹脂層2の間には、プライマー層7を介してベタ印刷層8と絵柄印刷層9からなる装飾層10が設けられ、さらに不透明な熱可塑性樹脂層3に向けられた装飾層10の表面には接着剤層11を介して透明な熱可塑性樹脂層2が積層されている。

【0009】さらに発泡樹脂層4の不透明な熱可塑性樹脂層3と反対側の面(この面を発泡層4の下面と言う)には不織布層12が積層されている。また床用シートの最表面に形成される電子線硬化型樹脂層6の表面には、エンボス模様13が設けられている。また特に図示しないが、不透明な熱可塑性樹脂層4中に繊維層を設けたり、不透明な熱可塑性樹脂層3と発泡層4との界面に繊維層を積層することができる。

【0010】紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層2(以下、透明な熱可塑性樹脂層と記載する)は、分子中に塩素原子などのハロゲン原子を含まない各種の熱可

塑性樹脂を用いることが好ましく、なかでもオレフィン系樹脂が好ましい。透明な熱可塑性樹脂層2は着色されていてもよいが、通常、非着色の透明に形成される。透明な熱可塑性樹脂層2の厚みは、50 $\mu$ m~200 $\mu$ mが好ましい。

【0011】また透明な熱可塑性樹脂層2の透明とは、該樹脂層を通してその下層にある装飾層10（或いは装飾層の下層の不透明な熱可塑性樹脂層が露出している場合は該層）が目視できる程度の透明性を言う。透明な熱可塑性樹脂層2は上記の透明性が得られる範囲であれば、着色透明に形成してもよい。図1に示すとき、透明な熱可塑性樹脂シート2、装飾層10、及び不透明な熱可塑性樹脂層3から構成される積層シートを用いることで、床用シートの意匠性を大きく発揮できるものである。すなわち、透明な熱可塑性樹脂層2により、その下層の装飾層の絵柄などが立体的な深みのある意匠として認識でき、一方、不透明な熱可塑性樹脂層3は、下層の不織布、或いは床用シートを貼着すべき下地の意匠をカバーすると共に装飾層の下ベースの絵柄などとして、装飾層と共に意匠性を発揮することができる。

【0012】不透明な熱可塑性樹脂層3は、透明な熱可塑性樹脂層2と同様に、分子中に塩素原子などのハロゲン原子を含まない各種の熱可塑性樹脂が好ましく用いられる。具体的には、透明な熱可塑性樹脂層2で例示した樹脂を用いることができ、オレフィン系樹脂は好ましい樹脂である。また、不透明な熱可塑性樹脂層3の基材樹脂は透明な熱可塑性樹脂層2の樹脂と同じであっても、異なっても、いずれでもよい。不透明な熱可塑性樹脂層3の厚みは、50 $\mu$ m~100 $\mu$ mが好ましい。

【0013】不透明な熱可塑性樹脂層3は顔料等を添加して不透明に形成される。また、該熱可塑性樹脂層3は着色しても良く、着色不透明、無着色不透明のいずれでもよい。該熱可塑性樹脂層3を不透明にするための顔料は、二酸化チタン、下記の着色剤等が用いられる。

【0014】不透明な熱可塑性樹脂層3は、通常、着色不透明に形成される。着色は床用シートの意匠などに応じて適宜の色が用いられる。不透明な熱可塑性樹脂層を着色するのに用いられる着色剤は、チタン白、亜鉛華、弁柄、朱、群青、コバルトブルー、チタン黄、黄鉛、カーボンブラック等の無機顔料、イソインドリノン、ハンザイエローA、キナクリドン、パーマネントレッド4R、フタロシアニンブルー等の有機顔料或いは染料、アルミニウム、真鍮等の箔粉からなる金属顔料、二酸化チタン被覆雲母、塩基性炭酸亜鉛等の箔粉からなる真珠光沢顔料等が用いられる。

【0015】さらに、透明な熱可塑性樹脂層2及び不透明な熱可塑性樹脂層3には、必要に応じて、熱安定剤、難燃剤、ラジカル捕捉剤等を添加する。熱安定剤は、フェノール系、サルファイト系、フェニルアルカン系、フォスファイト系、アミン系等公知のものであり、熱加工

時の熱変色等の劣化の防止性をより向上させる場合に用いられる。難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の粉末が用いられる。

【0016】透明な熱可塑性樹脂層2及び不透明な熱可塑性樹脂層3の基材樹脂として好ましく用いられるオレフィン系樹脂は、具体的には、ポリエチレン（低密度、又は高密度）、ポリプロピレン（アイソタクチック型、シンジオタクチック型、又はこれらの混合型）、ポリメチルペンテン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、プロピレン-ブテン共重合体等の高結晶質の非エラストマーポリオレフィン樹脂、或いは下記に記載した各種のオレフィン系熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0017】オレフィン系熱可塑性エラストマーは、（ア）主原料がハードセグメントである高密度ポリエチレン又はポリプロピレンのいずれかからなり、これにソフトセグメントとしてのエラストマー及び無機充填剤を添加してなるもの、（イ）特公平6-23278号公報記載の、ハードセグメントであるアイソタクチックポリプロピレンとソフトセグメントとしてのアタクチックポリプロピレンとの混合物からなるもの、（ウ）特開平9-111055号公報、特開平5-77371号公報、特開平7-316358号公報等に記載のエチレン-プロピレン-ブテン共重合体からなるものが挙げられる。

【0018】上記（ア）の高密度ポリエチレンとしては、好ましくは、比重が0.94~0.96のポリエチレンであって、低圧法で得られる結晶化度が高く分子に枝分かれ構造の少ない高分子である高密度ポリエチレンが用いられる。また、ポリプロピレンとしては、好ましくは、アイソタクチックポリプロピレンが用いられる。

【0019】上記（ア）のエラストマーとしては、ジエン系ゴム、水素添加ジエン系ゴム、オレフィンエラストマー等が用いられる。水素添加ジエン系ゴムは、ジエン系ゴム分子の二重結合の少なくとも一部分に水素原子を付加させてなるもので、ポリオレフィン系樹脂（本発明においては、高密度ポリエチレン又はポリプロピレン）の結晶化を抑え、柔軟性をアップさせる。ジエン系ゴムとしては、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、プロピレン・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・ブタジエンゴム、アクリロニトリル・イソプレンゴム、スチレンブタジエンゴム等がある。オレフィンエラストマーとしては、2種類又は3種類以上のオレフィンと共重合しうるポリエンを少なくとも1種加えた弾性共重合体であり、オレフィンにエチレン、プロピレン、 $\alpha$ -オレフィン等が使用され、ポリエンとしては、1,4ヘキサジエン、環状ジエン、ノルボルネン等が使用される。好ましいオレフィン系共重合体ゴムとしては、例えばエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム、エチレン-ブタジエン共重合体ゴム等のオレフィンを主成分とする弾性共重合体が挙げ

られる。なお、これらのエラストマーは、必要に応じて有機過酸化物、硫黄等の架橋剤を用いて、適量架橋させてもよい。

【0020】上記(ア)のエラストマーの添加量としては、10～60重量%、好ましくは30重量%程度である。10重量%より低いと一定荷重伸度の温度に対する変化が急峻になり過ぎ、また、破断時伸度、耐衝撃性、易接着性の低下が生じ、60重量%より高いと透明性、耐候性及び耐クリープ性の低下が生じる。

【0021】上記(ア)の無機充填剤としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレー、タルク等の平均粒径0.1～10 $\mu$ m程度の粉末が用いられる。添加量としては、1～60重量%程度、好ましくは5～30重量%程度である。1重量%より低いと耐クリープ変形性及び易接着性の低下が生じ、60重量%より高いと破断時伸度及び耐衝撃性の低下が生じると共に製膜が難しくなる。

【0022】上記(イ)は(A)ソフトセグメントとして、数平均分子量Mnが25000以上、且つ、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mn $\leq$ 7の沸騰ヘプタンに可溶なアタクチックポリプロピレン10～90重量%と、(B)ハードセグメントとして、メルトインデックスが0.1～4g/10分の沸騰ヘプタン不溶性のアイソタクチックポリプロピレン90～10重量%、との混合物からなる軟質ポリプロピレンが挙げられる。アタクチックポリプロピレンの重量比の上限としては、輪転グラビア印刷等の通常の輪転印刷機を用いて絵柄層を印刷し、又、シートのエンボス加工、真空成形、Vカット加工、射出成形同時ラミネート等を採用する場合は50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。

【0023】上記(ウ)は、エチレン・プロピレン・ブテン共重合体樹脂からなる熱可塑性エラストマーである。ここで、そのブテンとして、1ブテン、2ブテン、イソブチレンの3種の構造異性体のいずれも用いることができる。共重合体としては、ランダム共重合体で、非晶質の部分を一部含む。上記エチレン・プロピレン・ブテン共重合体の好ましい具体例としては次の(i)～(iii)が挙げられる。

(i)特開平9-111055号公報記載のもの。これはエチレン・プロピレン及びブテンの3元共重合体によるランダム共重合体である。単量体成分の重量比はプロピレンが90重量%以上とする。メルトフローレートは、230℃、2.16Kgで1～50g/10分のものが好適である。そして、このような3元ランダム共重合体100重量部に対して、燐酸アリアルエステル化合物を主成分とする透明造核剤を0.01～50重量部、炭素数12～22の脂肪酸アミド0.003～0.3重量部を熔融混練してなるものである。

(ii)特開平5-77371号公報記載のもの。これは、

エチレン、プロピレン、1ブテンの3元共重合体であって、プロピレン成分含有率が50重量%以上の非晶質重合体20～100重量%に、非晶質ポリプロピレンを80～0重量%添加してなるものである。

(iii)特開平7-316358号公報記載のもの。これは、エチレン・プロピレン・1ブテン3元共重合体であって、プロピレン及び/又は1ブテン含有率が50重量%以上の低結晶質重合体20～100重量%に対して、アイソタクチックポリプロピレン等の結晶性ポリオレフィン80～0重量%に混合した組成物100重量部に対してNアシルアミン酸アミン塩、Nアシルアミン酸エステル等の油ゲル化剤を5重量%添加してなるものである。エチレン・プロピレン・ブテン共重合体樹脂は、単独で用いてもよいし、上記(i)～(iii)に必要に応じ他のポリオレフィン樹脂を混合して用いてもよい。

【0024】ポリオレフィン系樹脂シートは上記材料をブレンドしたものをカレンダー製法、熔融押出し製法等の常用の方法により製膜して得ることができる。尚、ポリオレフィン系樹脂として着色剤、無機充填剤、又はその両方を添加した組成物を用い、熔融押出法で製膜する場合、薄膜に製膜すると製膜適性が低下し、表面が平滑に仕上がらない。一般的には着色剤等を計10重量部程度以上添加し、80 $\mu$ m以下に製膜する場合、此の傾向が目立つ。そこで此の様な場合、3層共押出しとし中心の層のみに着色剤を添加し、表裏の最外層には顔料等は無添加にすると良い。ポリオレフィン系樹脂シートは、延伸シート、未延伸シートのいずれも使用可能である、このシートには、必要に応じ、充填剤、発泡剤、難燃剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等の各種の添加剤を添加する。

【0025】紫外線吸収剤としては、次の(1)～(5)のようなものが使用できる。

(1)ベンゾフェノン系；2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシーベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシーベンゾフェノン-5-スルホン酸。

(2)ベンゾトリアゾール系；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-メトキシ-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-オドデシル-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]。

(3)アクリレート系；エチル-2-シアノ-3,3'

ージフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート。

(4) サリシレート系；フェニルサリシレート、4-tert-ブチルフェニルサリシレート。

(5) オキサニリド系；2-エトキシ-2'-エチルオキサリリックアシドビスアニリド、2-エトキシ-5-tert-ブチル-2'-エチルオキサリリックアシドビスアニリド。

これらの紫外線吸収剤を適用する割合は、添加する対象の層の樹脂分に対し、好ましくは、0.1~2重量%の範囲である。0.1重量%未満では添加効果が乏しく、2重量%を超えても、効果の向上が見られない。

【0026】光安定剤としては、ヒンダードアミン系の光安定剤 (Hindered Amine Light Stabilizer) の英語名の頭文字を取って、HALSと通称される、次のような化合物が使用できる。ビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン) セバケート、ビス-(N-メチル, 2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン) セバケート、[コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン] 縮合物、ポリ{[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル) イミノ]-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン) イミノ] ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン) イミノール]}。これらの光安定剤を添加する割合は、添加する対象の層の樹脂分に対し、好ましくは、0.1~2重量%の範囲である。0.1重量%未満では添加効果が乏しく、2重量%を超えても、効果の向上が見られない。

【0027】なお、紫外線吸収剤と光安定剤は、それぞれを単独で使った場合でも効果はあるが、併用した方が、理由は定かではないが、相乗的に効果が向上するため、併用する事が望ましい。また紫外線吸収剤と光安定剤は、単に混合しただけでは、使用中のブリードが避けがたいために、上記のヒンダードアミン系の光安定剤に代えて、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1-プロピル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、または4-(メタ)アクリロイルオキシ-1-ブチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等の(メタ)アクリロイルオキシ基を持つ化合物、もしくは4-クロトノイルオキシ-2,2,6,6-8-テトラメチルピペリジン、または4-クロトノイルオキシ-1-プロピル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等のクロトノイルオキシ基を持つ化合物をグラフト共重合させた樹脂を使用して、ブリードを防止することが望ましい。

【0028】熱可塑性樹脂層2,3の積層はたとえば下

記の方法を用いることができる。不透明な熱可塑性樹脂層3の基材樹脂となる着色樹脂をフィルム上に製膜し、その表面にベタ層8、絵柄層9などを印刷形成して装飾処理を施し装飾層10を設け、その後、装飾層上に透明な熱可塑性樹脂層2を設ける。熱可塑性樹脂層2の形成方法は、フィルム状に形成したものをラミネートする方法、直接押し出しラミネートする方法などが挙げられる。またこの場合、装飾層10と透明な熱可塑性樹脂層との間には接着剤層11を介してもよい。

【0029】透明な熱可塑性樹脂シート2を不透明な熱可塑性樹脂層に積層するのに用いられる接着剤層11は、2液硬化型のポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂などのドライラミネート接着剤が好ましく用いられる。また上記方法以外にも、特に接着剤を用いずに、装飾層10を形成した不透明な熱可塑性樹脂層3の表面に透明な熱可塑性樹脂層を構成する樹脂を熔融押出塗工(エクストルージョンコート)して、シート製膜と同時に積層する方法を用いても良い。

【0030】発泡樹脂層4は、床用シートに弾性を付与するためのものであり、基材樹脂としてポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-アクリル酸エチル共重合体(EEA)等のハロゲン原子を含まない樹脂が好ましく使用できる。該樹脂層は上記樹脂中に発泡剤を添加して加熱して発泡させることで形成することができる。発泡樹脂層を形成する方法は、押出機から押し出すと同時に発泡させて発泡シートとしたものを不織布12上に貼りあわせる方法、不織布12上に樹脂を押し出して発泡と同時に不織布と貼りあわせる方法等のいずれでもよい。上記発泡剤は、加熱により分解してガスを発生する無機ならびに有機化合物(分解型発泡剤)と、元来気体であるかまたは揮発性の液体(揮発性発泡剤)があるが、いずれを用いてもよい。発泡樹脂層4の厚みは、1~3mmが好ましい。

【0031】絵柄層9は、木目模様、石目模様、布目模様、皮紋模様、幾何学図形、文字、記号、線画、各種抽象模様の柄を印刷形成したものである。ベタ層8は、隠蔽性を有する着色インキにて、ベタ印刷して形成したものである。これらの印刷層は、絵柄層9のみから構成しても、あるいはベタ層8のみから構成しても、或いは絵柄層及びベタ層の両者から構成してもいずれでもよい。またベタ層8は不透明な熱可塑性樹脂層3表面の全面を覆うように形成しても、或いは部分的に形成してもいずれでもよい。ベタ層8の厚みは1μm~5μmが好ましい。また、絵柄層の厚みは、1μm~3μmが好ましい。

【0032】装飾層10を構成する絵柄層8及びベタ層9は、一般的な絵柄印刷用のインキを用いて印刷或いは塗工することで形成できる。上記インキとしては、バインダーと着色剤とからなり、例えばバインダーとして、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン等の塩素化



ポリオレフィン、ポリエステル、ポリウレタン（2液硬化型ウレタン樹脂、又は熱可塑性ウレタン樹脂）、アクリル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、セルロース系樹脂等を、一種又は二種以上混合したものが用いられる。上記着色剤としては、チタン白、カーボンブラック、弁柄、黄鉛、群青、フタロシアニンブルー、キナクリドン、イソインドリノン等の顔料又は染料、アルミニウム、真鍮等の金属箔粉、二酸化チタン被覆雲母等の箔粉からなる光輝性顔料を1種又は2種以上混合したものが挙げられる。

【0033】プライマー層7は不透明な熱可塑性樹脂層3とベタ層などの装飾層10の密着性を向上させ、透明な熱可塑性樹脂層2と不透明な熱可塑性樹脂層3との接着性を改良するために設けられるものである。プライマー層7は、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、ポリウレタン（イソシアネート硬化剤と各種ポリオールからなる2液硬化型）などが用いられる。またベタ層8のバインダー樹脂にプライマーとして機能する樹脂を用いれば、ベタ層8がプライマー層7を兼ねるようにして、プライマー層7を省略することもできる。プライマー層の厚みは1 $\mu$ m～5 $\mu$ mが好ましい。

【0034】また熱可塑性樹脂シートとして、ポリオレフィン系樹脂シートを用いた場合には、表面にプライマー層7等を形成する以前に、好ましくはコロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理等の易接着処理を施す。この易接着処理は、この種のシートに於いて通常使用される方法を用いることができる。此の様な易接着処理を行うことによって、ポリオレフィン系樹脂シートの表面に、水酸基、カルボキシル基等の活性水素原子含有官能基を生成出来る。尚、ポリオレフィン系樹脂シートを熔融押出法で製膜する場合には、製膜時に表面に或る程度これら極性官能基が生成される。よって製膜時に生成される極性官能基が十分であれば、易接着処理は省いても良い。

【0035】電子線硬化型樹脂層6は、ウレタン（メタ）アクリレートを主成分とし、多官能モノマー、紫外線吸収剤を配合した組成物を硬化させたものが、床用シートとして要求される表面物性が良好なものが得られるため好ましい。ウレタン（メタ）アクリレートは、重量平均分子量が1500～5000のものが用いられる。分子量が1500未満ではウレタン（メタ）アクリレートの持つ柔軟性を充分発揮できないおそれがあり、また分子量が5000を越えると耐候性、耐汚染性等の特性が低下するおそれがある。このようなウレタン（メタ）アクリレートからなる電子線硬化型樹脂層6を設けて床用シート1を構成することで、紫外線吸収剤を有する電子線硬化型樹脂層6はシート表面の表面保護層としてきわめて優れた特性を有し、その特性を長期にわたり維持できる耐候性に優れたものが得られる。電子線硬化型樹

脂層の厚みは、10～30 $\mu$ mが好ましい。

【0036】ウレタン（メタ）アクリレートは、ジオールとジイソシアネートを反応させて得られる末端イソシアネート基を有する化合物に、2-ヒドロキシエチルアクリレート、または2-ヒドロキシエチルメタクリレート等を反応させて得られる、両末端にアクリロイル基を有する2官能のアクリレート化合物またはメタクリレート化合物である。

【0037】上記ジイソシアネートとしては、脂肪族または脂環式ジイソシアネートが用いられ、例えばイソホロンジイソシアネート、2, 2, 4 (2, 4, 4) トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4' ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 6ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。またジオール成分としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリカプロラクトンジオール等が用いられる。ジオールの分子量はウレタン（メタ）アクリレートの分子量が、1500～5000の範囲となるように選択すればよい。

【0038】多官能アクリレートは2官能～5官能のアクリレートモノマーが好ましく用いられる。多官能アクリレートの分子量は、重量平均分子量が1000～3000が好ましい。また多官能アクリレートは、多官能ポリオールと4, 4' -ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネートを反応させて得られる末端イソシアネート基を有する化合物に、2-ヒドロキシエチルアクリレート、または2-ヒドロキシエチルメタクリレートを反応させた多官能ウレタンアクリレートをを用いてもよい。上記多官能ポリオールとしては、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価アルコール、あるいは上記の混合物などが好ましく用いられる。特に好ましいのは、ジペンタエリスリトールである。

【0039】ウレタン（メタ）アクリレートに対する多官能アクリレートの配合量は、ウレタン（メタ）アクリレート100質量部に対し、2～5官能のアクリレートが0～70質量部が好ましい。また電子線硬化型樹脂層に配合する紫外線吸収剤や光安定剤としては、熱可塑性樹脂層に添加する紫外線吸収剤や光安定剤で例示したものが使用できる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系が好ましく、添加量は、0.1～3%が好ましい。

【0040】電子線硬化型樹脂層6の形成は、塗工組成物を適宜手段で熱可塑性樹脂層の表面に塗工し、電子線などの電離放射線を照射して硬化させる。この塗工組成物には、必要に応じて、染料、顔料等の着色剤、艶調整剤、増量剤等の充填剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤等の添加剤を加えることができる。

【0041】上記の溶剤としては、塗料、インキ等に通

常使用されるものが使用でき、具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミルなどの酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0042】電子線硬化型樹脂層6の塗工組成物には、上記樹脂成分及び紫外線吸収剤以外の成分として、透明性を損なわない範囲で、染料や顔料等の着色剤、その他の $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、ナイロン樹脂ビーズ等の充填剤、消泡剤、レベリング剤、チクソトロピー性付与剤などの塗料、インキに通常添加される添加剤を加えることができる。

【0043】電子線硬化型樹脂層6の塗工組成物には、粘度を調整するために、樹脂の成分を溶解可能であり、常圧における沸点が70℃～150℃の溶剤を、組成物中に30重量%以下の範囲で用いることができる。溶剤の添加量が30重量%以下の範囲であれば、乾燥がスムーズであり、生産スピードの大きな低下がない。

【0044】上記の溶剤としては、塗料、インキ等に通常使用されるものが使用でき、具体例としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミルなどの酢酸エステル類、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0045】電子線硬化型樹脂層6の組成物の塗工は、グラビアコート、グラビアリバースコート、グラビアオフセットコート、スピンナーコート、ロールコート、リバースロールコート、キスコート、ホイラーコート、ディップコート、シルクスクリーンによるベタコート、ワイヤーバーコート、フローコート、コンマコート、かけ流しコート、刷毛塗り、スプレーコート等を用いることができるが、好ましいのはリバースロールコートである。

【0046】また電子線硬化型樹脂層6の形成は転写コーティング法を用いてもよい。これは、熱可塑性樹脂層の表面に直接塗工せず、一旦、他の薄いシート（フィルム）基材等に塗膜を形成し架橋硬化せしめ、しかる後熱可塑性樹脂層などの表面を被覆する方法である。尚、薄いシート基材に電子線硬化型樹脂層を形成する手段は、上記の直接コーティング法と同じ各種のコーティング手段を用いることができる。

【0047】電子線硬化型樹脂層6の硬化には、コック

ロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミトン型、高周波型等の各種電子線加速器等を用いて電子線を照射する。

【0048】電子線の照射量は、通常100～1000 keV、好ましくは100～300 keVのエネルギーを持つ電子を1～300 kGy程度の照射量で照射する。照射量が1 kGy未満の場合、硬化が不十分となる虞れがあり、又、照射量が300 kGyを超えると、硬化した塗膜或いは基材が損傷を受ける虞れが出てくる。

【0049】本発明床用シートは、その表面、即ち電子線硬化型樹脂層6の表面に、加熱プレスやヘアライン加工などにより、図1に示すようにエンボス模様13を付与しても良い。また該エンボス模様13を設けた上からワイピング加工を施して、凹部にワイピングインキを充填しても良い。エンボス模様の凹凸パターンとしては例えば、導管溝、石板表面凹凸（花崗岩劈開面等）、布表面テクスチャ、梨地、砂目、ヘアライン、万線条溝等が挙げられる。電子線硬化型樹脂層6の表面にエンボス模様を形成するには、例えば、加熱・加圧によるエンボス加工法、ヘアライン加工法、賦形フィルム法等を用いることができる。エンボス加工法は電子線硬化型樹脂層を加熱して軟化させ、表面をエンボス版で加圧してエンボス版の凹凸模様を賦形し、冷却して固定化するもので、公知の枚葉式、或いは輪転式のエンボス機等を用いることができる。

【0050】また、上記の電子線硬化型樹脂層6と透明な熱可塑性樹脂層2との間の密着力を向上させる為に、図1に示す態様の床用シートのように、プライマー層5を設けることができる。プライマー層5は、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、ポリウレタン（ヘキサメチレンジイソシアネートなどのイソシアネート硬化剤と各種ポリオールからなる2液硬化型）などが用いられる。

【0051】また床用シート1には、抗菌性を付与する為に、熱可塑性樹脂層2、3、または電子線硬化型樹脂層6あるいは他の樹脂層に、銀イオン担持ゼオライト等の抗菌剤や10、10'-オキシビスフェノキシアルシン等の防黴剤等を添加してもよい。

【0052】

【実施例】実施例1

(1) 着色剤を混入して製膜された厚み90  $\mu\text{m}$ のポリエチレン系フィルム（タツノ化学製：F-21）の表裏両面に、濡れ指数が40 mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、さらにその一方の処理面上にウレタン系プライマー（昭和インク工業所製：AFS）、着色ベタ層（昭和インク工業所製：UE）、絵柄インキ層（昭和インク工業所製：EX-5000）の順に模様層を設け、他方の面にはEVA系プライマー（大日精化工業製：TMR2678）を塗工し、印刷シートを得た。

(2) 次にTダイ押出機を用い軟質透明ポリプロピレン樹脂(モンテルJPO製:5C30F)を100 $\mu$ m厚さに押し出し、押し出し部直下で先に作成した印刷紙の絵柄印刷面上に接着剤[大日精化工業製:セイカボンドE295L、塗布量:15g/m<sup>2</sup>(dry)]を介してラミネートし、表面側から順にクリア樹脂層(透明な熱可塑性樹脂層)/絵柄層/着色樹脂層(不透明な熱可塑性樹脂層)が積層された積層シートを得た。

(3) 次にこの積層シートのクリア樹脂層上に濡れ指数が40mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、その処理面上にプライマーとしてウレタンアクリル系プライマー(ザ・インクテック製:EBP3)を全面に塗工し、次いで電子線硬化型樹脂塗料(大日精化工業製:セイカビームEBF-03)を全面に塗工し電子線を125kv、50kGly照射して硬化させて、表面に電子線硬化型樹脂層が形成された表層シートを得た。

(4) 次に表層シートの裏面側と不織布との間に、エチレン-酢酸ビニル共重合体100質量部に対し発泡剤(アゾジカルボンアミド)を15質量部添加したものを200℃にて押し出し同時発泡させ(発泡倍率1.3~4.0倍)、2本のロール間を通して3層同時ラミネートして床用シートを得た。このラミネート時に表層シート側のロール表面に凹凸パターンが設けられたものを用い、電子線硬化型樹脂層の表面に凹凸模様を設けた。

#### 【0053】実施例2

(1) 着色剤を混入して製膜された厚み90 $\mu$ mのポリエチレン系フィルム(タツノ化学製:F-21)の表裏両面に、濡れ指数が40mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、その一方の処理面上に2液硬化型ウレタン系プライマーベタ層(昭和インク工業所製:PER)、絵柄インキ層(昭和インク工業所製:FECT)、エチレン-酢酸ビニル共重合体系接着剤(大日精化工業製:TMR2687)の順に層を形成し、さらにコロナ放電処理を施したポリエチレン系フィルムの他方の面にもエチレン-酢酸ビニル共重合体系接着剤層(大日精化工業製:TMR2687)を設けて印刷シートを得た。

(2) 次にTダイ押出機を用い、透明エチレン-酢酸ビニル共重合体系接着剤層(住友化学工業製:エバテートD-3012)を100 $\mu$ m厚に製膜し、押し出し部直下でラミネートし、クリア樹脂層/絵柄層/着色樹脂層の順に形成された積層シートを得た。

(3) 次に上記積層シートのクリア樹脂層の表面に濡れ指数が40mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、その処理面上にウレタンアクリル系プライマーを(ザ・インクテック製:EBP3)を全面に塗工し、次いで電子線硬化型樹脂塗料(大日精化工業製:セイカビームEBF-03)を、全面に塗工し、次いで電子線を125kv、50kGly照射して硬化させて表層シートを得た。

(4) 次に表層シートの裏面側と不織布との間に、エチレン-酢酸ビニル共重合体100質量部に対し発泡剤(アゾジカルボンアミド)を15質量部添加したものを200℃にて押し出し同時発泡させ(発泡倍率1.3~4.0倍)、2本のロール間を通して3層同時ラミネートして床用シートを得た。このラミネート時に表層シート側のロール表面に凹凸パターンが設けられたものを用い、電子線硬化型樹脂層の表面に凹凸模様を設けた。

#### 【0054】実施例3

(1) 着色剤を混入して製膜された厚み70 $\mu$ mのポリプロピレン系フィルム(三菱化学製:AN3)の表裏両面に濡れ指数が40mN/m以上になるようにコロナ放電処理を施し、その一方の処理面上に2液硬化型ウレタン系プライマーベタ層(昭和インク工業所製:PER)、絵柄インキ層(昭和インク工業所製:FECT)の順に模様層を設け、さらにその模様層とは反対側のポリプロピレン系フィルムの裏面側に2液硬化型ウレタン系プライマー層(ザ・インクテック製:PUC)、エチレン-酢酸ビニル共重合体系プライマー層(大日精化工業製:TMR2687)をベタ印刷して印刷シートを得た。次に実施例1の(2)~(4)と同様に処理を行って床用シートを得た。

#### 【0055】

【発明の効果】以上説明したように本発明の床用シートは、表面に紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層が設けられているために、従来の塩化ビニル樹脂を用いた床用シートと比較して、ゴムによる黄変などのおそれがなく、耐汚染性に優れたものである。また表面の電子線硬化型樹脂層により、塩化ビニル系樹脂を使用した場合のように可塑剤を使用しないため、表面のべた付き感がなく、優れた感触のシートが得られる。また樹脂層にハロゲン原子を含まない樹脂を使用した場合には、燃焼時に有毒ガスが発生しない床用シートが得られる。

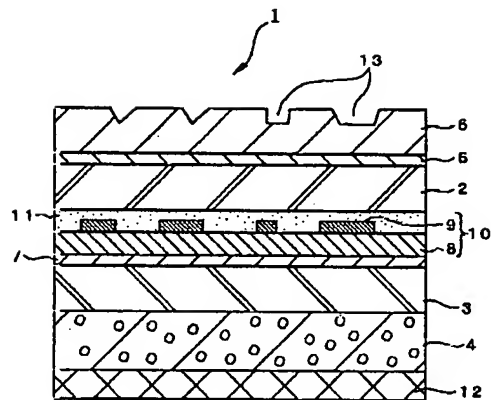
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の床用シートの1例を示す断面図である。

#### 【符号の説明】

- 1 床用シート
- 2 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層
- 3 不透明な熱可塑性樹脂層
- 4 発泡樹脂層
- 5 プライマー層
- 6 紫外線吸収剤を含む電子線硬化型樹脂層
- 7 プライマー層
- 8 ベタ層
- 9 絵柄層
- 10 装飾層
- 11 接着剤層
- 12 不織布
- 13 エンボス模様

【図1】



- 1 底用シート
- 2 紫外線吸収剤を含む透明な熱可塑性樹脂層
- 3 不透明な熱可塑性樹脂層
- 4 気泡樹脂層
- 5 プライマー層
- 6 紫外線吸収剤を含む電子線硬化樹脂層
- 7 プライマー層
- 8 ベタ層
- 9 絶縁層
- 10 絶縁層
- 11 気泡樹脂層
- 12 不織布
- 13 エンボス模様

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AH02H AH03H AK01A AK01B  
 AK01C AK01E AK04 AK07  
 AK25 AK51 AK68 AR00B  
 AR00D BA05 BA07 BA10C  
 BA10E CA01 CA07A CA07E  
 CB00 DG06B DG15C DH00B  
 DJ01C EJ53 EJ55 EJ65D  
 GB08 HB00B HB31 JB14E  
 JB16A JB16B JL00 JL06  
 JN01A JN02B JN28